

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-013790
(43)Date of publication of application : 17.01.1992

(51)Int.Cl.

C09J163/04
C08G 59/56
C08G 59/62

(21)Application number : 02-116381

(71)Applicant : NOK CORP

(22)Date of filing : 02.05.1990

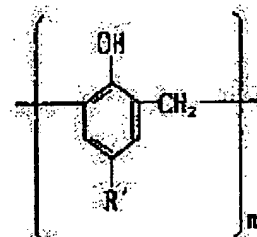
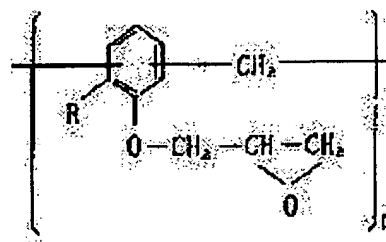
(72)Inventor : EGUCHI RIKITO
WATANABE TSUTOMU

(54) VULCANIZING ADHESIVE COMPOUND

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the subject compound containing a novolak type epoxy resin, etc., and an imidazole compound as a curing catalyst, excellent in stability with time, having a remarkably extended gelation time and effective for adhesion, etc., between a metal and a fluorine rubber.

CONSTITUTION: An objective compound containing (A) a novolak type epoxy resin obtained by reacting an epihalohydrin with a novolak resin synthesized from a p-nonsubstituted phenol and glycidyl etherifying the phenolic hydroxyl groups thereof and represented by formula I (R is H or methyl), (B) a novolak type phenol resin synthesized by reacting formaldehyde with a phenol substituted with an alkyl, phenyl, p-isopropylphenol group, etc., at p-position in the presence of an acid catalyst and represented by formula II (R' is alkyl, phenyl, p-isopropylphenol, etc.) and (C) an imidazole compound, e.g. 2-methylimidazole as a curing catalyst.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑪ 公開特許公報(A)

平4-13790

⑫ Int. Cl.⁵C 09 J 163/04
C 08 G 59/56
59/62

識別記号

JFP
NJE
NJS

庁内整理番号

8416-4J
8416-4J
8416-4J

⑬ 公開 平成4年(1992)1月17日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全3頁)

⑭ 発明の名称 加硫接着剤配合物

⑮ 特 願 平2-116381

⑯ 出 願 平2(1990)5月2日

⑰ 発 明 者 江 口 力 人 神奈川県藤沢市辻堂新町4-3-1 エヌオーケー株式会社内

⑱ 発 明 者 渡 辺 勉 神奈川県藤沢市辻堂新町4-3-1 エヌオーケー株式会社内

⑲ 出 願 人 エヌオーケー株式会社 東京都港区芝大門1丁目12番15号

⑳ 代 理 人 弁理士 吉田 俊夫

明 細 書

1 発明の名称

加硫接着剤配合物

2 特許請求の範囲

1. ノボラック型エポキシ樹脂、p-置換フェノールから導かれたノボラック型フェノール樹脂および硬化触媒としてのイミダゾール化合物を含有してなる加硫接着剤配合物。

2. 有機溶剤溶液の形で調製された請求項1記載の加硫接着剤配合物。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、加硫接着剤配合物に関する。更に詳しくは、金属とフッ素ゴムとの間の接着などに有効に用いられる加硫接着剤配合物に関する。

〔従来の技術〕

従来、金属とフッ素ゴムとの間の接着には、主として有機シラン系接着剤が使用されているが、この接着剤を用いて接着した場合には接着後の耐

熱性や耐錆性に問題があり、特に2次加硫の温度が200℃以上の場合には、フッ素ゴムから発生したフッ化水素によって金属面での剥れを発生することが多く、また腐食による錆発生といった問題もみられる。

そこで、本出願人は先に、ノボラック型エポキシ樹脂、ノボラック型フェノール樹脂およびノボラック型フェノール樹脂の硬化剤を含有する加硫接着剤配合物を提案している(特開昭62-141,082号公報)。

この加硫接着剤配合物では、ノボラック型フェノール樹脂の硬化剤として、各種のアミン化合物またはリン化合物が用いられており、これらの硬化剤化合物を含有する加硫接着剤配合物を有機溶剤溶液の形で調製して用いた場合には、上記の如き有機シラン系接着剤を用いたときにみられる問題は克服し得るものの、有機溶剤溶液の経時的安定性が十分ではなく、数日間でゲル化するなどの新たな問題点がみられた。

また、このようなゲル化傾向は、p-非置換フェ

ノールから導かれた低融点のノボラック型フェノール樹脂を用いた場合にもみられることが判明した。

〔 発明が解決しようとする課題 〕

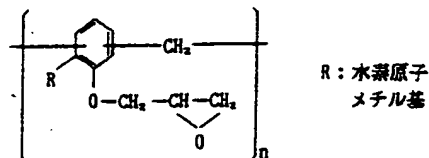
本発明の目的は、ノボラック型エポキシ樹脂およびノボラック型フェノール樹脂を主成分とする加硫接着剤配合物であって、有機溶剤溶液の形に調製した場合の経時的安定性にすぐれたものを提供することにある。

〔 課題を解決するための手段 〕

かかる目的を達成せしめる本発明の加硫接着剤配合物は、ノボラック型エポキシ樹脂、p-置換フェノールから導かれたノボラック型フェノール樹脂および硬化触媒としてのイミダゾール化合物を含有してなる。

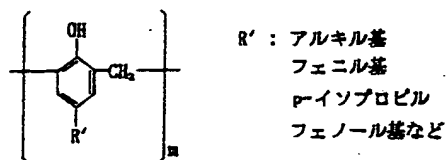
加硫接着剤配合物の一成分であるノボラック型エポキシ樹脂は、次のような一般式で表わされるものである。

(以下余白)



ノボラック型エポキシ樹脂は、接着剤の耐熱性、耐薬品性、接着性を更に改善させるために用いられる成分であり、それはp-非置換フェノールから導かれたノボラック樹脂にエピクロルヒドリンによって代表されるエピハロヒドリンを反応させ、フェノール性水酸基をグリシジルエーテル化することによって製造される。

また、他の一成分であるノボラック型フェノール樹脂は、次のような一般式で表わされるものである。



このように、ノボラック型フェノール樹脂は、アルキル、フェニルまたはp-イソプロピルフェノール

ール基などでp-位が置換されたフェノールとホルムアルデヒドとを酸触媒下で反応させることにより、アルコール、ケトンなどの有機溶剤に可溶な松やに状物として得られ、これにアミン化合物あるいはリン化合物などの硬化剤を加えて加熱することによって、不溶不融のフェノール樹脂を形成する。本発明においては、融点が約100～150℃程度、分子量が約1000程度のものが用いられる。

硬化触媒として用いられるイミダゾール化合物としては、次のようなものが用いられる。

2-メチルイミダゾール

2-エチル-4-メチルイミダゾール

2-ウンデシルイミダゾール

2-ヘプタデシルイミダゾール

2-フェニルイミダゾール

1-ベンジルイミダゾール

1-ベンジル-2-メチルイミダゾール

2,4-ジアミノ-6-[2-メチルイミダゾリン-(1)]
-エチル s-トリアジン

これらの各成分は、ノボラック型エポキシ樹脂100重量部に対してノボラック型フェノール樹脂

が約30～60重量部の割合で、またノボラック型エポキシ樹脂100重量部に対してその硬化触媒が約0.1～5重量部の割合でそれぞれ用いられる。硬化触媒の配合割合がこれより少ないと、樹脂の硬化が遅く、また耐熱性が劣り、接着性も低下する。逆に硬化触媒がこれより多い割合で用いられると、かえって有機溶剤溶液の経時的安定性が低下するようになる。

以上の各成分を必須成分とする加硫接着剤配合物は、そのままあるいは有機溶剤溶液の形に調製して使用される。有機溶剤としては、これらの各配合成分を溶解し得るものであれば任意のものを使用し得る。

かかる加硫接着剤配合物は、金属とフッ素ゴムとの接着に好適に使用されるが、その際のフッ素ゴムの加硫反応を促進させるために、酸化マグネシウム、水酸化カルシウムなどの2価金属の酸化物または水酸化物を、この接着剤配合物中に少量添加しておくことも有効である。

この加硫接着剤配合物を金属とフッ素ゴムとの

接着に用いる場合には、この配合物溶液を金属上に塗布し、室温で約30～60分間風乾させた後、好ましくは約100～200℃で約10～30分間加熱して焼付け処理を行ない、その後金型内で未加硫のフッ素ゴムをその上に置きあるいは注入するなどして金属と接触させ、フッ素ゴムの加硫温度である約150～200℃で加圧加硫することにより接着が行われる。

金属としては、軟銅、ステンレススチール、アルミニウム、アルミニウムダイキャスト、黄銅、亜鉛などが用いられる。また、未加硫のフッ素ゴムは、それが加熱時に加硫されるように、各種の加硫配合剤を添加した配合物として用いられ、その配合処方例を示すと次の如くである。

(以下余白)

(配合例Ⅰ)

フッ素ゴム(デュポン社製品バイトン E50C)	100重量部
Ca(OH) ₂	6
HgO	3
HTカーボンブラック	30

(配合例Ⅱ)

フッ素ゴム(デュポン社製品バイトン B)	100重量部
PbO	15
加硫剤(デュポン社製品ダイアックNo.4)	3
HTカーボンブラック	20

(発明の効果)

本発明に係る加硫接着剤配合物を用いて金属とフッ素ゴムとの接着を行なうと、接着物は高温処理を行なった場合にも金属面での剥れを生ずることがなく、特にこのような場合にしばしば剥れがみられたアルミニウム、銅、亜鉛などの金属面でも殆んど剥れを生じないという安定した効果を奏する。

しかも、このような加硫接着剤配合物を有機溶剤溶液の形に調製した上で用いた場合にも、それ

の経時的安定性はすぐれており、ゲル化速度は著しく遅延化されている。

(実施例)

次に、実施例について本発明を説明する。

比較例

ノボラック型エポキシ樹脂(日本チバ・ガイギー製品 ECN 1299)100部(重量、以下同じ)、p-非置換フェノールから導かれたノボラック型フェノール樹脂100部、ヘキサメチレンテトラミン10部、メチルエチルケトン1000部およびメタノール1000部からなる加硫接着剤配合物溶液を、リン酸亜鉛被膜処理を施した軟銅板上に塗布し、室温で30分間風乾後、180℃で10分間焼付け処理を行なった。

次に、このようにして加硫接着剤配合物を焼付けた軟銅板上に、前記配合例Ⅰよりなる未加硫のフッ素ゴムを接触させ、180℃で8分間加圧加硫を行ない、加硫された接着物を200℃で22時間熱処理した。

実施例

ノボラック型エポキシ樹脂(ECN 1299)100部、p-

-置換フェノールから導かれたノボラック型フェノール樹脂(大日本インキ化学製品KA1174;ビスフェノールノボラックフェノール樹脂)40部、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.5部およびメチルエチルケトン270部からなる加硫接着剤配合物溶液を用い、上記比較例と同様に処理した。

以上の比較例および実施例で得られた熱処理接着物について、JIS K-6301 90° 剥離試験法による剥離力ならびにゴム残り面積(ゴムと接着剤との間に剥れがみられなかった面積)をそれぞれ測定すると共に、用いられた加硫接着剤配合物溶液の粘度についても経時的に測定した。得られた結果は、次の表に示される。

表

測定項目	比較例	実施例
剥離力 (kgf/cm)	11.5	12.5
ゴム残り面積(%)	100	100
溶液粘度 (cps)		
初期	5.6	3.5
60℃、7日後	ゲル化	6.0